VERSUCHE UEBER DARSTELLUNG VON MAGNESIUM-BARYUM-LEGIERUNGEN DURCH SCHMELZELEKTROLYSE.

ALFRED MICHEL.

Versuche über Darstellung

von

Magnesium-Baryum-Legierungen

durch

Schmelzelektrolyse.

Von der

K Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Alfred Michel**

aus **Annweiler** (Rheinpfalz).

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1908.

München 1908.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Meiner lieben Frau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0032

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meinen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle bestens zu danken. Ebenso danke ich herzlich Herrn a.-o. Professor Dr. H. Hofer und Herrn Dr. Ludwig Weiss für die mir zuteil gewordene tatkräftige Unterstützung.

Einleitung.

Die elektrolytische Abscheidung der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Baryum gehörte lange Zeit und gehört teilweise noch heute zu den schwierigsten elektrochemischen Arbeiten. Speziell das letztgenannte Metall ist bis heute in genügender Menge und Reinheit noch nicht dargestellt worden.

Wie in so manchen anderen Fällen wirkte auch hier Davy[1]) bahnbrechend. Derselbe formte die feuchten Hydrate entweder allein oder mit Quecksilberoxyd gemischt, zu kleinen Schalen, setzte dieselben auf Platinbleche, die gleichzeitig als positive Pole dienten und brachte in die Schalen Quecksilber, in das der negative Pol eintauchte. Auf diese Weise erhielt er Amalgame, aus denen er das Quecksilber abdestillierte. Das erhaltene Metall war jedoch unrein.

Bunsen und Matthiesen schlugen einen anderen Weg ein, indem sie versuchten, die Erdalkalimetalle durch Zersetzung der Chloride zu erhalten. Die Versuche blieben indessen lange Zeit erfolglos, bis Bunsen gelegentlich seiner Arbeiten über Chrom-Metall 1854 die Ursache des bisherigen Misserfolges entdeckte[2]). Derselbe erkannte nämlich, dass die abscheidende Kraft des elektrischen Stromes mit wachsender Stromdichte steigt, eine Feststellung, die in der Folge von weittragendster Bedeutung geworden ist. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche über die Abscheidung des Baryums bestätigen aufs neue die Richtigkeit dieser Erfahrungen.

[1]) Philosophical Transactions, London 1808.

[2]) Poggendorf's Annalen 1854, 91, 619.

Auf diesen Feststellungen bauend, konnte Matthiesen[1]) im Jahre 1855 aus den geschmolzenen Chloriden die Metalle rein erhalten, allerdings zunächst nur in Pulverform, und es bedurfte noch langer Arbeiten, um speziell die elektrolytische Abscheidung des Calciums derart zu vervollkommnen, dass sie heute wohl eine der einfachsten elektrometallurgischen Operationen darstellt und die Gewinnung beliebig grosser Mengen dieses Metalls zu billigen Preisen ermöglicht.

Das Calcium wird bekanntlich gegenwärtig nach einem Verfahren hergestellt, welches von Ruff und Plato im Prinzip angegeben wurde[2]) und das in den elektrochemischen Werken Bitterfeld[3]) technisch ausgeführt wird.

Weit grössere Schwierigkeiten bereitete die Gewinnung des metallischen Strontiums. Matthiesen verfuhr auf folgende Weise[4]):

Ein kleiner Tiegel und eine darin befindliche Thonzelle werden mit wasserfreiem Chlorstrontium, dem etwas Chlorammonium zugesetzt ist, gefüllt, so dass die geschmolzene Masse in der Thonzelle höher steht als im Tiegel. Die Thonzelle ist von einem, als Anode dienenden Cylinder von Eisen umgeben, und in die Thonzelle taucht ein kurzer und sehr dünner Eisendraht, der an einem dickeren befestigt und samt diesem, bis auf das untere hervorragende kurze Stück, von einer irdenen Pfeifenröhre umgeben ist. Wird die Temperatur so reguliert, dass die in der Thonzelle enthaltene Masse oberflächlich eine erstarrte Kruste bildet, so scheidet sich das Strontium in Stücken bis zu 0,5 gr. unter derselben ab, ohne mit den Seitenwänden der Thonzelle in Berührung zu kommen.

Das Baryum lässt sich auf diese Weise nicht in grösseren Massen, sondern nur als fein verteiltes Pulver erhalten.

Borchers und Stokhem wollen festgestellt haben, dass Strontium sich bei lebhafter Rotglut und fast doppelt so hoher Stromdichte wie Calcium in Form von Kugeln ab-

[1]) Lieb. Ann. d. Chem. 1855.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 35 (3) 3612, D. R. P. No. 153731.
[3]) D. R. P. No. 155433. Zeitschr. f. Elektro-Chem. 1904 S. 508.
[4]) Lieb. Kopp Jahresber. 1855 S. 323.

scheidet, welche, da ihr spezifisches Gewicht nicht viel von dem der Schmelze abweicht, zuweilen an die Oberfläche kommen, um dann schnell wieder zu versinken. Sie richteten daher den Apparat so ein, dass sich das Metall am Boden sammeln und dort abkühlen konnte, sodass seine Wiederauflösung in dem Chloride nach Möglichkeit eingeschränkt wurde. Auf diese Weise konnten die Genannten Strontiumkugeln in allen Grössen bis etwa 10 mm Durchmesser erhalten und feststellen, dass Strontium ein silberweisses, sehr weiches Metall ist.

Bei weitem am schwierigsten gestaltete sich indessen die Gewinnung reinen Baryums, so dass, wie bereits erwähnt, eine einwandfreie Methode auch heute noch nicht existiert.

Bunsen erhielt das Metall aus der mit Salzsäure angesäuerten kochend heissen, konzentrierten Lösung von Chlorbaryum bei genügender Stromdichte und Verwendung eines in Quecksilber tauchenden Platindrahts als Kathode in Form eines Amalgams, doch war das Verfahren umständlich und lieferte nur schlechte Ausbeute.

Guntz mühte sich längere Zeit um die Gewinnung des reinen Metalles und schlug dazu verschiedene Wege ein. Nach einem Verfahren[1]) wurde Magnesium mit der äquivalenten Menge Baryumoxyd in einem eisernen Tiegel eine Stunde auf 1100° erhitzt. Es destilliert so etwa die Hälfte des vorhandenen Magnesiums zusammen mit Spuren von Baryum ab, während der schwärzliche Rückstand bei der Einwirkung von Wasser so viel Wasserstoff entwickelt als annähernd der Hälfte des im Baryumoxyd enthaltenen Baryums entspricht.

Dieses Resultat deutet auf die Bildung eines bei dieser hohen Temperatur wieder zerfallenden Suboxyds von der Zusammensetzung Ba_2O hin. Das gleiche schwärzliche Produkt entsteht, wenn man Baryum mit Baryumoxyd in der oben angegebenen Weise erhitzt; es zersetzt Wasser, absorbiert bei Rotglut Stickstoff unter Bildung von Ba_3N_2, Wasserstoff unter Bildung von BaH_2.

[1]) Chem. C. 1906 II. 1037.

Die Reaktion von Winkler und die Einwirkung von Wasserstoff auf das Reaktionsprodukt finden durch folgende Gleichungen ihre Erklärung:

$$2\,BaO + 2\,Mg = Ba_2O + MgO + Mg$$
$$H_2 + Ba_2O = BaH_2 + BaO.$$

Das gebildete BaH_2 umhüllt das Baryumoxyd und verhindert so die weitere Einwirkung des Magnesiums. Bei der Analyse verhält sich das Gemisch von BaH_2 und BaO wie ein Hydrür von der Zusammensetzung BaH, dessen Bestehen Winkler angenommen hatte.

Erhitzt man Baryumoxyd mit 10 % seines Gewichts an Aluminium im Vacuum auf 1200°, so scheidet sich auf dem mit Porzellanröhre vorgelagerten, gekühlten Eisenrohr krystallinisches Baryum mit 98,8 % Baryum ab, welches durch eine zweite Destillation im Vacuum absolut rein erhalten wird. Strontiumoxyd liefert auf analoge Weise metallisches Strontium.

Ein anderer Weg ist folgender: [1]) Durch Elektrolyse einer gesättigten Chlorbaryumlösung unter Anwendung einer Quecksilberkathode und Platin-Iridium Anode erhält man leicht dreiprozentiges Baryumamalgam. Entgegen der Angabe von Maquenne kann man unter bestimmten Vorsichtsmassregeln (allmähliches und sehr langsames Erhitzen im elektrischen Ofen) das Quecksilber abdestillieren. Erhitzt man so langsam, dass man nach 3 Stunden 600° erreicht, so bleibt im Schiffchen ein geschmolzenes Amalgam zurück. Bei langsamer Steigerung der Temperatur bleibt bei ca. 850° ein Amalgam mit ca. 90 % Baryum zurück. Bei ca. 1150° siedet das Metall. Kühlt man in geeigneter Weise die beiden Enden des zum Sieden benützten Porzellanrohres, so kann man bei ca. 1100° reines Baryum erhalten.

Entgegen den Angaben von Frey [2]) ist Baryum unterhalb 1000° vollkommen geschmolzen, der Erstarrungspunkt liegt noch viel tiefer. Das Baryum muss, da es im Schiffchen sehr fest haftet, mittelst Meissel herausgelöst werden. Es ist vollkommen frei von Quecksilber, von silberweissem Metall-

[1]) Chem. C. 1902. I. S. 14.

[2]) Lieb. Ann. 183. 367.

glanz bei frischem Schnitt und wenig härter wie Blei. Bei lebhafter Rotglut ist es flüchtig. Wirft man ein Stück Baryum auf geschmolzenes Chlorbaryum bei Rotglut, so sinkt es unter, verflüchtigt sich dann und verbrennt mit grüner Flamme. Baryum oxydiert sich schnell an der Luft, so dass es leicht Feuer fängt. Wie Strontium und Calcium gibt das Baryum mit flüssigem Ammoniak eine Ammoniumverbindung, die aber nur wenig beständig ist.

Vollkommen rein erhielt Guntz das Metall durch Zersetzung von Baryumwasserstoff wie folgt:[1]) Zunächst wird aus Baryumamalgam durch vorsichtiges Erhitzen im Vacuum möglichst reines Baryum dargestellt, dann lässt man reinen trockenen Wasserstoff hinzutreten, welcher vom Metall absorbiert wird, hält die Temperatur mehrere Stunden auf etwa 900° und erhitzt dann stärker bis zum Schmelzpunkt des Hydrürs (ca. 1200°).

Hat man ein eisernes Schiffchen mit ebenem Boden benutzt und nicht mehr als 20 gr. Metall in Arbeit genommen, so erhält man ein völlig quecksilberfreies Hydrür. Dieses Hydrür erhitzt man in einer an einem Ende geschlossenen eisernen Röhre, welche sich in einer Porzellanröhre befindet, im Vacuum langsam auf 1200°. Vor der Oeffnung der eisernen Röhre, aber ohne diese zu berühren, bringt man dort, wo sich die Baryumdämpfe entwickeln, eine durch fliessendes Wasser gekühlte Röhre aus poliertem Stahl an; auf dieser Röhre lagert sich das Baryum durch langsame Sublimation in krystallinischer Form ab und lässt sich später leicht abnehmen. Dieses Baryum ist silberweiss und absolut rein.

Die bisherigen Misserfolge bei der Gewinnung von reinem Baryum durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids erklärt Guntz durch die Bildung von basischem Chlorid Ba Cl, das er erhielt, als er metallisches Baryum im Vacuum auf Chlorbaryum unter langsamem Erhitzen auf 850° einwirken liess. Dieses Chlorür bildet eine braune krystallinische Masse, die durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird und

[1]) Chem. C. 1906. S. 320.

sich im Vacuum bei 1000° in Baryum und Baryumchlorid spaltet[1]).

Das zu Beginn der Elektrolyse entstehende Baryum soll sich demnach in geschmolzenem Chlorbaryum auflösen und an der Kathode Ba Cl bilden, welch letzteres, die Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorbaryums und infolgedessen die Stromstärke verringernd, an der Anode unter Chloraufnahme Chlorbaryum regenerieren soll.

Edgar Stansfield[2]) prüfte die Darstellungsmethoden von Baryum durch Destillation des Amalgams, durch Darstellung der Zinklegierung und durch Anwendung des Goldschmidtprozesses. Die erste Methode lieferte mit den früheren Untersuchungen übereinstimmende Resultate.

Die Elektrolyse eines Gemisches von Kochsalz und Chlorbaryum unter Verwendung einer Kathode von flüssigem Zink verlief völlig negativ. Bessere, aber auch nicht befriedigende Resultate wurden mit dem Verfahren von Caron[3]) erzielt.

Die Versuche zur Darstellung des metallischen Baryums mit Hilfe des Goldschmidt-Prozesses wurden im Vacuum ausgeführt und die Mischung (am geeignetsten erwies sich ein Gemisch von BaO_2 und Aluminium) auf elektrischem Wege durch einen glühenden Platindraht entzündet. Es entstanden dabei stets nur Legierungen von Baryum und Aluminium, die höchstens 60 % Baryum enthielten. Dieses Verfahren kann demnach zur Darstellung von metallischem Baryum ebenfalls nicht dienen, auch deuten die Resultate darauf hin, dass die Reaktion $3\,BaO_2 + 4\,Al = 3\,Ba + 2\,Al_2O_3$ umkehrbar ist. Aluminium durch Magnesium zu ersetzen, war unmöglich, weil die Reaktion zu heftig ist.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, widersprechen sich die Angaben über die Darstellung des metallischen Baryums in vielen und wesentlichen Punkten, so dass namentlich be-

---

[1]) Chem. C. 1903. II. S. 235.

[2]) Chem. C. 1902. I. S. 247.

[3]) C. R. de l'Academie des scienses 48, 440.

züglich der Reinheit des Metalles ein Zweifel berechtigt sein dürfte.

Es wurde mir die Aufgabe gestellt, Legierungen von Baryum und Magnesium darzustellen und die dabei sich abspielenden elektrolytischen Vorgänge zu verfolgen in der Erwartung, dass es möglicherweise gelingen könne, auf dem Wege successiver Anreicherung des Baryums in der Legierung schliesslich zu fast reinem Baryum zu gelangen.

Experimenteller Teil.

Bevor mit der eigentlichen Aufgabe begonnen wurde, schien es zweckmässig, zunächst einmal einen Einblick in das Verhalten des Chlorbaryums bei der Elektrolyse im Schmelzfluss zu erhalten, nachdem hierüber noch verhältnismässig wenig und noch dazu widersprechende Erfahrungen vorlagen.

Als Ausgangsmaterial diente gewöhnliches, käufliches Baryumchlorid. Dasselbe wurde in einer Eisenschale am Gasofen entwässert, fein pulverisiert und in luftdicht verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Apparatur.

Für die ganze im Folgenden zu beschreibende Versuchsreihe wurde der von Muthmann und Weiss[1]) angegebene Kupferofen mit Wasserkühlung verwendet, und zwar zunächst der kleinste der im Laboratorium vorhandenen. Bei den ersten Versuchen wurden in beide Kohle-Elektroden Vertiefungen gebohrt und durch Einlegen von Kohlestäbchen eine direkte Verbindung zwischen denselben hergestellt. Es zeigte sich jedoch bald, dass, sobald nach eingetretenem Schmelzfluss das Glühstäbchen entfernt wurde, die Masse sehr leicht einfror, wobei dann der Versuch in den meisten Fällen abgebrochen werden musste, da es nur selten gelang, durch Anwendung von Hilfselektroden den Prozess wieder in Gang zu bringen. Es wurden daher von einem in den Stromkreis eingeschalteten Umschalter aus zwei verschiedene Leitungen nach dem Kupferofen gelegt, die eine zum Einschmelzen, die andere zum eigentlichen Elektrolysiren Sobald nunmehr die Gefahr des

[1]) Lieb. Ann. 320—331.

Einfrierens drohte, genügte eine einfache Umschaltung, um den Strom wieder durch die Glühleitung zu schicken und damit dieser Gefahr vorzubeugen.

Die Kohle-Elektroden waren mit Klemmschrauben in den Oesen von Metallstangen befestigt, welch letztere ihrerseits wieder in einem aus zwei Führungsstangen mit metallenen Querbügeln bestehenden Rahmen vermittelst einer Schraubenspindel vertikal beweglich angebracht waren.

Ausführung der Schmelzversuche.

Gut getrocknetes Baryumchlorid wurde in solcher Menge in den Ofen eingefüllt, dass das Glühstäbchen überall bedeckt war, und alsdann die Glühstromleitung durch entsprechendes Legen des Umschalterhebels geschlossen. Nach erfolgtem Einschmelzen wurde auf die Elektrolysirleitung umgeschaltet und nun unter entsprechendem Nachfüllen von Material der Prozess so lange fortgesetzt, bis irgend ein Zwischenfall die Unterbrechung veranlasste. Letzteres trat infolge Zerstörung der Elektroden und hierunter wieder in erster Linie der Kathode in den meisten Fällen in ganz kurzer Frist ein.

Da die ganze Versuchsreihe nur negative Resultate zeitigte, genügt es, sie nur in grossen Zügen zu besprechen.

Wie bereits bemerkt, wurden die Elektroden, besonders die Kathode beim Durchgang des Stromes sehr schnell zerstört und die erstarrte Schmelze zeigte sich beim Auseinanderschlagen durchsetzt von feinen Kohleteilchen, die ihr ein graues, schmutziges Aussehen verliehen. Zugleich bildete sich Baryum-Carbid in erheblicher Menge, wie der beim Zusatz von Wasser auftretende heftige Acetylengeruch anzeigte.

Solange die Elektrolyse überhaupt in Gang erhalten werden konnte, verlief sie unter stürmischer Gasentwicklung bei durchschnittlich 50—65 Ampère und 15—25 Volt ohne Störung. Die Benetzung war bald sehr gut, bald liess sie zu wünschen übrig und oft setzte sie ganz aus, jedenfalls konnte von Gleichmässigkeit keine Rede sein.

Von Metall konnte niemals auch nur die leiseste Spur gefunden werden, was unter den gegebenen Verhältnissen auch nicht anders zu erwarten war.

Nachdem sieben Schmelzversuche das gleiche negative Ergebnis gehabt hatten, wurden die Versuche nach dieser Richtung als aussichtslos abgebrochen.

Bemerkenswert ist die aus Vorstehendem ersichtliche, auffällige Erscheinung, dass geschmolzenes Chlorbaryum unter der Einwirkung des elektrischen Stromes ein äusserst wechselndes Verhalten zeigt, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten des geschmolzenen Calciumchlorids, welches den Strom mit grosser Gleichmässigkeit unter elektrolytischer Zersetzung hindurchlässt. Das Chlorbaryum benetzt bald die Elektroden gut und treten dabei Badspannungen von 6—12 Volt auf, bald benötigt man Spannungen von 40, 60 und mehr Volt, wobei trotzdem nur wenig Ampère durch den Schmelzfluss hindurchgehen. In diesem letzteren Fall beobachtet man dann immer, dass die Elektroden, besonders die Kathode, von einem Kranz von Lichtpünktchen umgeben sind, eine Erscheinung, die man kurzweg als Nichtbenetzung bezeichnet. Arndt und Willner[1]) haben nun nachgewiesen, dass bei der Elektrolyse von geschmolzenen Salzen die Erscheinungen der Nichtbenetzung auf die Anwesenheit von Kieselsäure zurückzuführen sind. Dieses Untersuchungsergebnis trifft in vielen Fällen jedenfalls das richtige, im Falle des Chlorbaryums aber kann diese Erklärung nicht als stichhaltig herangezogen werden, denn es müsste dann die Nichtbenetzung vorwiegend an der Anode auftreten, was den Tatsachen widerspricht. Dazu kommt als entscheidender Umstand, dass die vorbeschriebene Versuchsanordnung die Anwesenheit von Kieselsäure von vornherein ausschliesst. Es müssen also anderweitige Umstände sein, welche zu diesem merkwürdigen Verhalten des Chlorbaryums führen.

Es sei hier auch an die interessante Verwendung des Baryum-Chlorids bei der Schmelzelektrolyse von Cerit-Metall-Chloriden erinnert. Muthmann und Weiss haben dieses Salz seinerzeit mit Vorteil dazu benützt, um die niedrige Badspannung von geschmolzenem Cerchlorid ganz nach Belieben zu regeln. Es gelang dies einfach in der Weise, dass man

[1]) Chem. C. 1907. II. 944.

wechselnde Mengen von Chlorbaryum dem Schmelzfluss zusetzte und dadurch erreichte, dass die Spannung zwischen den Elektroden je nach der Menge des zugesetzten Chlorbaryums zwischen 6 und 60 Volt eingestellt werden konnte. Die Ursachen dieses Verhaltens konnten damals und auch jetzt nicht ermittelt werden.

Es ist nun bekannt, dass die Oxyde vieler Metalle z. B. Alumminiumoxyd, Ceritoxyde etc. die Eigenschaft haben, sich leicht in geschmolzenen Chloriden und Fluoriden aufzulösen und dabei die Badspannungen ganz erheblich herabzusetzen. Z. B. benötigt man zur Zersetzung des gewöhnlichen Kryoliths eine Spannung von 60 Volt; setzt man dagegen dem Schmelzfluss Thonerde zu, so sinkt die Spannung bis auf 6 Volt und noch tiefer herab. Es war daher naheliegend, in unserem Falle dem Schmelzbad ein Oxyd zuzusetzen, um einen gleichen Effekt zu erzielen. Da es sich um die Herstellung von Magnesium-Baryum-Legierungen handelte, so war es wohl selbstverständlich, Magnesiumoxyd als Zusatz zum Chlorbaryum zu wählen.

Schmelzversuche mit Baryumchlorid und Magnesiumoxyd.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie zuvor. Chlorbaryum wurde analog wie bei den vorangegangenen Versuchen eingeschmolzen und dabei soviel Widerstand ausgeschaltet, dass bei ca. 60—75 Ampère ca. 45 Volt Spannung herrschten. Unter diesen Umständen schmilzt die Substanz bei guter Benetzung glatt ein. Nunmehr wurde Magnesiumoxyd zugegeben. Dasselbe löste sich leicht in dem Schmelzfluss auf, ohne dass irgend welche Beobachtungen mit Ausnahme einer geringen Abnahme der Spannung zu machen gewesen wären.

Die weitere Elektrolyse ging bei guter Benetzung und gleichbleibender Stromstärke ungefähr 40 Minuten lang weiter, bis auch diesmal die vollständige Zerstörung der Kathode den Versuch beendete.

Das Resultat war dasselbe wie bisher stets, d. h. viel Carbid aber kein Metall. Die Schmelze war wieder mit Kohleteilchen im weitestgehenden Masse durchsetzt.

In der Annahme, dass die unbefriedigenden Resultate einem ungenügenden Elektrodenabstand zuzuschreiben seien, wurde die Versuchsanordnung nunmehr dahin abgeändert, dass an Stelle des engen Kupferkegels eine längere Kupferrinne als Schmelzofen angewendet wurde.

Eine Besserung der Ergebnisse wurde dadurch keineswegs erreicht, vielmehr waren die Resultate im allgemeinen genau dieselben wie zuvor. Es ist zwecklos, des näheren auf die einzelnen Schmelzversuche einzugehen, einen einzigen Fall ausgenommen, der aber als Zufallsergebnis anzusehen ist und erst unter dem Gesichtspunkte der später eingetretenen Klärung der sich abspielenden Vorgänge eine gewisse Bedeutung erlangt.

Es war nämlich in einem Falle versucht worden, durch Zusatz von gut getrocknetem Kalium-Natriumchlorid bessere Resultate zu erzielen (man konnte nämlich durch diesen Zusatz eine wesentlich leichtere Schmelzbarkeit des Elektrolyten erwarten). In der Tat gelang es auch, durch fortwährende Zugabe dieser Substanz einen Schmelzfluss zu erhalten, wie er bei der ganzen Versuchsreihe weder vorher noch nachher jemals wieder erreicht werden konnte. Die Stromstärke stieg bis max. 105 Ampère, die Spannung sank demgemäss bis auf 10 Volt. Nach halbstündiger, ohne jeden Zwischenfall verlaufener Elektrolyse traten plötzlich heftige Kaliumexplosionen ein, die, da sie nicht mehr nachliessen, zur Unterbrechung des Versuches führten.

Beim Auseinanderschlagen der Schmelze fand sich nun in der Nähe der Kathode ein schön glänzendes, gelbliches Metallkorn, das beim Versuch, es aus der Schlacke herauszuschlagen, infolge eines ungeschickten Hiebes leider wegspritzte und nicht mehr aufgefunden werden konnte.

Da nun bei den folgenden Versuchen dieser Reihe, wobei allerdings vom Zusatz von Natrium-Kaliumchlorid Abstand genommen werden musste, niemals mehr eine Spur von Metall gefunden werden konnte, legte ich der Sache weiter keine Bedeutung bei und erst die später gewonnenen Erfahrungen sind geeignet, den Fall in einem anderen Lichte

erscheinen zu lassen. Es wird hierauf an geeigneter Stelle zurückzukommen sein.

Die bisher erzielten Resultate waren demnach durchweg negativer Natur. Sicher war nur das eine, dass die angewandte Versuchsanordnung nicht zum Ziele führte, und es lag die Annahme nahe, dass der Hauptgrund in der Verwendung von Kohle als Kathode zu suchen sei, eine Vermutung, die sich in der Folge als richtig erwies, wenn auch noch andere Ursachen mitwirkten.

Die gewonnene Ueberzeugung, dass auf dem eingeschlagenen Wege nicht weiter zu kommen sei, führte zu einer durchgreifenden Aenderung des Vorgehens.

Es sollte nunmehr, von der technischen Darstellung des Magnesiums durch Elektrolyse von geschmolzenem Carnallit ausgehend, versucht werden, darin Baryum successive in Form einer Metalllegierung anzureichern. Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein künstlicher Carnallit dargestellt und zwar wurden molekulare Mengen $Mg\,Cl_2\,NH_4\,Cl\,6aq$ (berechnet auf $Mg\,Cl_2$) und Chlorkalium im Windofen zusammengeschmolzen; andererseits wurde aber auch erstgenanntes Salz für sich geschmolzen, um einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, wie Chlormagnesium für sich bei der Elektrolyse sich bewährt. Es ergab sich alsbald, dass beide Methoden zu verwerfen waren, indem sich stets zu viel Oxychlorid bildete, wodurch wieder die Schmelzbarkeit des Produktes dermassen beeinträchtigt wurde, dass unter den Bedingungen der betreffenden Arbeitsweise mitunter überhaupt kein Schmelzen mehr eintrat.

Dagegen wurde ein sehr brauchbares Material durch Zusammenschmelzen von $Mg\,Cl_2\,NH_4\,Cl\,6aq$, Kaliumchlorid und viel Salmiak erhalten.

Auch die Apparatur wurde von Grund aus geändert und von der denkbar einfachsten Anordnung ausgegangen, einem gewöhnlichen Porzellantiegel. Als Anode diente ein Kohlestab von 6 mm, als Kathode ein Eisenstift von 7,5 mm Durchmesser.

Die ersten Versuche wurden ohne Zusatz von Chlorbaryum ausgeführt, um zunächst einen Anhaltspunkt dafür

zu gewinnen, wie die Abscheidung von Magnesium am besten, resp. unter allen Umständen sicher erfolgt. Wie bereits angedeutet, misslangen die ersten Schmelzversuche aus dem Grunde, weil das Material in nicht entsprechender Weise hergestellt war und daher nicht eingeschmolzen werden konnte. (Das Einschmelzen wurde bei der ganzen in Frage stehenden Versuchsreihe ausschliesslich durch Tretgebläse bewerkstelligt.) Aber auch nachdem dieser Uebelstand beseitigt und ein Rohmaterial hergestellt war, das unter der Wirkung des Gebläses mit Leichtigkeit zusammenschmolz, konnte bei der Elektrolyse kein metallisches Magnesium erhalten werden.

Der Umstand, dass in dem engen Raum des kleinen Porzellantiegels Anode und Kathode dicht bei einander standen, führte zu der Annahme, dass das freiwerdende Chlor das abgeschiedene metallische Magnesium sofort wieder zerstörte und dass es möglich sein müsse, durch Einschalten eines Diaphragmas zum Ziele zu gelangen. In der Tat wurde nach Einfügung eines Diaphragmas aus Magnesit sofort beim nächsten Versuche metallisches Magnesium erhalten, das sich teils an der Kathode absetzte, teils in Form kleiner Kügelchen in der Schmelze verteilt war.

Nachdem einige Kontrollversuche das gleiche Resultat ergeben hatten, wurde mit dem Zusatz von Chlorbaryum begonnen. Erwähnt sei noch, dass die Stromstärke infolge des grossen Widerstandes der dünnen Elektroden verhältnismässig gering war (5 bis 10 Ampère) und dass die Elektrodenanordnung dieselbe blieb wie bei der ersten Versuchsreihe.

Die grundlegenden Versuche zur Darstellung von Baryum-Magnesium-Legierungen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie oben beschrieben. Künstlicher Carnallit wurde in einem kleinen Porzellantiegel mittelst des Gebläses eingeschmolzen und der Strom sofort bei Beginn des Erhitzens eingeschaltet. Sobald die ganze Masse in leichtflüssigem Zustand und die Elektrolyse in Gang war, wurde Chlorbaryum zugegeben. Dasselbe löste sich glatt in der Schmelze auf, ohne Stromstärke und Spannung

in nennenswerter Weise zu beeinflussen. Nur im Aussehen der Schmelze war ein Unterschied zu bemerken, insofern ein Zusatz von Carnallit die glutflüssige Masse dünnflüssiger und beweglicher, Zusatz von Chlorbaryum dickflüssiger und zäher macht. Bei schnellem Zusatz von viel Chlorbaryum sinkt indessen die Stromstärke, weil dasselbe sich jetzt nicht schnell genug löst, sodass die Temperatur und damit die Leitfähigkeit sinkt.

Es sollte eine grosse Versuchsreihe unter konstanter Aenderung des Mengenverhältnisses von Carnallit und Chlorbaryum, ferner der Stärke der Kathode, also der Stromdichte, aber unter sonst möglichst gleichen Bedingungen (Temperatur, Zeitdauer etc) durchgeführt werden.

Was die Mengenverhältnisse von Carnallit und Baryumchlorid anbetrifft, so zeigte sich alsbald, dass eine strikte Durchführung dieses Prinzips nicht ausführbar war, indem der ganze Prozess durch Zugabe der gesonderten Substanzen für sich geregelt werden musste. Ging z. B. zeitweilig kein oder nur wenig Strom durch, so musste ausschliesslich Carnallit zugesetzt werden bis die Stromstärke ihren normalen Wert wieder erreicht hatte und umgekehrt konnte man durch raschen Zusatz von Chlorbaryum die Reaktion entsprechend mässigen. Es konnte also im besten Falle nur ein ungefähres Mengenverhältnis der beiden Substanzen angegeben werden, das aber bei weitem nicht genau genug war, um daraus sichere Schlüsse abzuleiten. Ueberdies zeigte sich im Laufe der Untersuchungen, dass das Mengenverhältnis nur sekundäre Bedeutung besitzen konnte, da auch bei total verschiedener Zusammensetzung des Schmelzflusses unter sonst gleichen Verhältnissen gleiche oder doch annähernd gleiche Resultate gewonnen wurden.

Auch die Variirung der Stärke der Eisenkathode bewirkte keine irgend ins Gewicht fallende Aenderung der Versuchsresultate und konnte dies auch nicht gut, da die in dem engen Tiegel möglichen Variationen selbstverständlich auf ganz enge Grenzen beschränkt waren.

Dagegen stellte sich alsbald heraus, dass die Temperatur einen ausschlaggebenden Einfluss auf das Mengenverhältnis der zur Abscheidung gelangenden Metalle ausübte, indem sich umsomehr Baryum abschied, resp. die Legierung umso baryumreicher war, je länger und intensiver erhitzt wurde. Diese Erscheinung schien zu beweisen, dass die Temperatur als solche in innigem Zusammenhang mit dem elektrolytischen Vorgang steht, sei es infolge der Differenz der Verdampfungstemperaturen der einzelnen Metalle, sei es aus irgend welchen anderen Gründen. Es muss sofort bemerkt werden, dass hier ein schwerer Trugschluss vorlag, wie die späteren Versuche ergaben. Gleichwohl hat dieser an sich falsche Schluss in der Folge viel zur Klärung der ganzen Frage beigetragen, insoferne er zur konsequenten Verfolgung der einmal gegebenen Richtung zwang und damit die Aufklärung der alsbald sich ergebenden Widersprüche ermöglichte.

In Wirklichkeit verhält die Sache sich so, dass durch die Temperaturerhöhung der Widerstand in dem Elektrolyten sank, die Stromstärke also stieg. Die steigende Stromstärke verursacht aber ein proportionales Anwachsen der Stromdichte und diese allein ist es, von der die Zusammensetzung der Legierung abhängt.

Während der ganzen Versuchsreihe wurde stets nur dasjenige Metall analysiert, welches sich direkt an der Eisenkathode abgesetzt hatte, da bei der eintretenden Zerstörung des Porzellantiegels, die bei höheren Temperaturen rasch und energisch verlief, Bildung von Silicid umsomehr zu befürchten war, je näher das abgeschiedene Metall der Tiegelwand kam, je mehr es also Gelegenheit hatte, mit dem daraus reduzierten Silicium zu reagieren.

So ist umstehende Vergleichstabelle ausschliesslich auf dem Analysenbefunde von Kathodenmetallen aufgebaut.

Dagegen verdient eine Beobachtung Erwähnung, die im Zusammenhang mit den später gewonnenen Resultaten ebenfalls geeignet ist, zur Klärung der Theorie der sich abspielenden Vorgänge beizutragen. Es wurden nämlich einige Male in der Schmelze Metallkugeln aufgefunden, die ihrem

Lfd. No.	Ungefähre Zusammensetzung der Schmelze	Durchmesser der Kathode	Dauer des Versuches	Erwärmung	Durchschn. Stromstärke in Ampère	Durchschn. Spannung in Volt	Prozent-Gehalt an:		
							Ba	Mg	Fe
I.	2 Teile Carnallit 5 Teile $BaCl_2$	10,5 mm	circa $^3/_4$ Std.	Der Tiegel wurde nur so lange erhitzt, bis der Strom selbst im Stande war, die Masse im Schmelzfluss zu erhalteu.	5—8	ca. 60	1,75	92,19	1,82
II.	2 Teile Carnallit 5 Teile $BaCl_2$	10,5 mm	circa 1 Std.	wie sub I.	5—8	ca. 60	3,40	90,82	0,89
III.	1 Teil Carnallit 5 Teile $BaCl_2$	7,5 mm	$1^1/_4$ Std.	Das Erhitzen musste nach $^3/_4$stündiger Dauer des Versuches eingestellt werden, da der Tiegel sprang. Der Strom wurde jedoch noch $^1/_2$ Stunde durchgeschickt.	ca. 10 später langsam sinkend	56—60	19,27	75,51	2,35
IV.	wie sub III	7,5 mm	$2^1/_4$ Std.	Während der ganzen Dauer des Versuchs.	ca. 15	50—56	25,57	57,42	13,35
V.	wie sub III	6 mm	$1^1/_2$ Std.	Während der ganzen Versuchs-Dauer mit möglichster Intensität.	25—27	45—50	33,96	48,85	13,06

ganzen Aussehen und Verhalten nach zweifellos ziemlich reines Metall war und analysiert. Sie zeigten durchweg einen beträchtlich niedrigeren Baryumgehalt wie das kathodische Metall der gleichen Schmelze, eine Erscheinung, die nur durch die Annahme zu erklären ist, dass Baryum höhere Stromdichten zur Abscheidung verlangt wie Magnesium. Aus oben erwähnten Gründen wurden die betreffenden Werte nicht in die Tabelle aufgenommen; allein sie hätten auch schon aus dem Grunde nicht hineingehört, weil nur das Metall in unmittelbarer Nähe der Kathode unter annähernd gleichen Bedingungen entstanden ist und daher auch nur dieses zu einem Vergleich herangezogen werden kann.

Der Eisengehalt der einzelnen Legierungen rührt von der Kathode her.

Bemerkenswert ist das successive Steigen des Baryumgehalts und mit ihm des Eisengehalts in vorstehender Tabelle mit wachsender Stromstärke. Während unterhalb zehn Ampère Baryum nur als bescheidener Bruchteil der Legierung, mehr als Verunreinigung auftritt, (ebenso das Eisen) steigt der Gehalt bei Stromstärken über 10 Ampère sprungweise und auch Eisen tritt mit bedeutend höheren Gewichtsmengen in die Legierung ein, wenn auch lange nicht mit der gleichen Steigerung wie das Baryum.

Die Tabelle zeigt ferner, dass die erhaltenen Legierungen nicht rein sein können, indem 3—7% fehlen. Woher dieses Manco stammt, ob von Kalium, Silicium, Chlorgehalt etc., wurde als unwesentlich für die Klärung der elektrolytischen Vorgänge nicht näher untersucht.

Die Versuchsreihe bestand eigentlich aus 10 Schmelzversuchen gegenüber 15 der vorhergegangenen, doch sind nur diejenigen in die Tabelle aufgenommen, die ein greifbares Resultat lieferten. Zwei Versuche mussten unterbrochen werden; einer, weil der Tiegel so unglücklich platzte, dass die Schmelze momentan auslief, der andere, weil die Anodenkohle total zerstört war.

Ich erwähne diese Umstände nur deshalb, um zu zeigen,

mit wie viel Zufälligkeiten und Wiederwärtigkeiten man bei Ausführung derartiger Versuche zu rechnen hat.

Drei weitere Versuche scheiterten daran, dass die Tiegel die enorme Reaktionstemperatur nicht mehr aushielten. Um nämlich noch höhere Temperaturen zu erzielen, wurde beim nächsten Versuch nach V. der Tabelle ein grösserer Tiegel angewendet, der den Gebrauch einer dickeren Kohlenanode gestattete und ferner der Tiegel von allen Seiten eingebaut, um die Heizkraft möglichst auszunützen. Indessen war der Tiegel nach ganz kurzer Zeit vollständig zerfressen und fiel direkt auseinander. Nachdem zwei weitere Versuche genau so ungünstig geendet hatten, wurde die Versuchsreihe abgeschlossen.

Wie bei der einfachen Anordnung und den Grössenverhältnissen der Tiegel, Elektroden etc. begreiflich, litt die ganze Arbeitsmethode an vielen Uebelständen. Zunächst bewirkte der Raummangel und die dadurch bedingte Anwendung von Elektroden kleinsten Durchmessers solche Widerstände, dass es nicht gelang, stärkere Ströme durch den Schmelzfluss zu leiten; ferner war die Benetzung unbefriedigend einesteils der Arndtschen Theorie zufolge auf Grund der Anwesenheit von Kieselsäure, dann, weil die Raumverhältnisse auch ein tieferes Eintauchen der Elektroden verboten und schliesslich war die Bedienung durch den Raummangel sehr erschwert. Immerhin waren dabei wichtige Anhaltspunkte gewonnen worden, die nunmehr weiter ausgebaut werden sollten.

Die nächste Frage war die nach dem passendsten Tiegelsystem. Der Schmelztiegel sollte bei entsprechenden Raumverhältnissen, die leichte Bedienung und Verwendung dicker Elektroden gestatteten, von genügender Widerstandskraft gegen hohe Temperaturen, sowie gegen starke Temperaturschwankungen sein und dabei aus einem Material bestehen, das durch die Reaktion nicht angegriffen werden konnte.

Versuche mit verschiedenen Tiegelmaterialien.

Benutzt wurde zunächst ein Tiegel aus Magnesit, geliefert von der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt. Derselbe

war 7 cm hoch, an der Oberfläche 9 cm lang, 5 cm breit und verjüngte sich konisch nach unten. Der Hohlraum zeigte ovalen Querschnitt und war durch eine als Diaphragma dienende Querwand in den gleich grossen Anoden- und Kathodenraum getrennt. Der Tiegel wurde in einem Ofen aus Ziegelsteinen und Chamottemehl so eingebaut, dass die Heizgase das ganze Schmelzgefäss umstreichen mussten. Um Wärmeverluste zu vermeiden, wurde der Tiegel oben mit einem auf die Oeffnungen passenden, ausgeschnittenen Asbestdeckel abgedeckt. Als Kathode diente ein Eisenstab von 6 mm Durchmesser, als Anode eine gegenüber den Versuchen im Porzellantiegel bedeutend stärkere Kohle (8 mm Durchmesser). Die sonstige Versuchsanordnung war unverändert.

Das Einschmelzen des Materials gestaltete sich infolge der dicken Tiegelwände ziemlich schwierig, sobald jedoch einmal dem Strom ein Weg durch die Schmelze gebahnt war, stieg derselbe auch direkt auf 30 Ampère und blieb dann konstant, während die Spannung auf 45 Volt sank. Während an der Anode eine äusserst lebhafte Reaktion einsetzte, entstand an der Kathode nicht einmal ein richtiger Schmelzfluss, sondern nur ein dicker Brei. Der Tiegel hielt anfangs ziemlich dicht, nach ungefähr viertelstündiger Elektrolyse zeigten sich indessen Sprünge und die Schmelze begann auszulaufen. Der Versuch war damit beendet. Erwähnt sei noch, dass die Eisenkathode zu einer Spitze ausgearbeitet war, um die Stromdichte zu erhöhen.

Beim nächsten Versuch wurden folgende Abänderungen getroffen:

Die Mittelwand des Tiegels, die Anoden- und Kathodenraum trennt, wurde in der Nähe des Bodens durchbohrt, um eine Zirkulation des Schmelzflusses von der Anode nach der Kathode zu ermöglichen und damit die beim vorhergegangenen Versuch eingetretene Störung zu beseitigen. Die Kathode selbst wurde wieder 6 mm stark genommen, zu einer Spitze ausgeschliffen und in der Nähe der Spitze Kerben eingehauen, in der Annahme, dass abgeschiedenes Metall alsdann besser

an der Elektrode haften würde. Im übrigen wurde der Versuch genau wie der vorhergegangene durchgeführt.

Das Durchbohren der Mittelwand bewährte sich insofern, als die Stromstärke sofort nach Erzielung eines den Durchgang erlaubenden Schmelzflusses auf 50 Ampère stieg und diesen Wert bis zum Schlusse des allerdings nur kurze Zeit währenden Versuches beibehielt. Die Spannung betrug 35 Volt.

Die Benetzung war während der ganzen Versuchsdauer vorzüglich, der Schmelzfluss im Anoden- und Kathodenraum gleichmässig und leicht beweglich, kurz, der Tiegel hätte sich durchaus bewährt, wenn er nicht zu porös gewesen wäre. Denn alsbald wurde konstatiert, dass die Schmelze durchlief, ohne dass Sprünge zu bemerken gewesen wären. Der Versuch wurde daher unterbrochen und von der Verwendung dieser Tiegelart bis zur Beseitigung des erwähnten Fehlers überhaupt abgesehen.

Obige Versuche hatten nur das eine dargetan, dass Magnesit an sich ein durchaus geeignetes Material für Schmelztiegel darstellt und es sollte daher sofort nach Eintreffen der auf Grund der gemachten Erfahrungen abgeänderten Tiegel wieder auf dieselben zurückgegriffen werden.

Versuche mit dem Eisentiegel.

Die Verwendung desselben war ursprünglich nur interimistisch bis zum Eintreffen des Magnesittiegels gedacht, da anzunehmen war, dass durch denselben der Eisengehalt in den Legierungen zu hoch steigen würde. In der Folge zeigte sich indessen, dass seine Benutzung eine ganze Reihe wichtiger Vorteile bot, ausserdem liess sich der tatsächlich eintretende Nachteil eines hohen Eisengehalts umgehen und es wurden daher alle weiteren Versuche mit diesem Tiegel ausgeführt. Nur ganz zum Schlusse, als es sich darum handelte, vollkommen eisenfreies Metall zu erhalten, wurden vorübergehend die abgeänderten Magnesittiegel benützt.

Der becherförmige Tiegel war 12 cm hoch, oberer innerer Durchmesser 6,5 cm, unterer 2,5 cm Wandstärke 3 mm. Die Hauptvorteile des Tiegels bestanden einmal in

seiner grossen Wärmeleitfähigkeit, wodurch das Einschmelzen sehr erleichtert wurde, dann in seiner Unempfindlichkeit gegen sehr hohe Temperaturen und plötzliche grosse Temperaturschwankungen, namentlich aber in seiner bedeutenden Tiefe. Letztere gestattete nämlich ein tiefes Eintauchen der Elektroden, wodurch eine bisher niemals erreichte vorzügliche Benetzung und damit eine sehr hohe Stromstärke erzielt wurden; ausserdem aber wurde durch diese Tiefe ein vielseitiges Variieren der Versuchsbedingungen während ein und desselben Versuches ermöglicht, indem dieselbe ein Heben und Senken der Elektroden innerhalb namhafter Grenzen und damit eine Aenderung der Anoden- und Kathodenstromstärke und Temperatur gestattete. Dazu kommt noch der Umstand, dass genügend Raum vorhanden war, eine ganz bedeutend stärkere Kohlenanode anzubringen und damit den Widerstand in entsprechendem Masse zu verringern.

Das Zusammenwirken aller dieser Umstände bewirkte, dass in kürzester Frist ein so vollkommener Einblick in die sich abspielenden elektrolytischen Vorgänge gewonnen wurde, wie ihn sonst nur eine lange und mühselige Reihe von Einzelversuchen ermöglicht hätte.

Die Raumverhältnisse gestatteten auch die Verwendung des Pyrometers. Freilich erfüllten sich die an die Messung der einzelnen Reaktionstemperaturen geknüpften Erwartungen nicht, da ja, wie bereits erwähnt, den Wirkungen der Temperatur eine Bedeutung zugeschrieben wurde, die sie ganz und gar nicht besitzen, immerhin aber wurde festgestellt, dass oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze keine Baryumlegierung mehr entsteht, offenbar, weil alsdann das Baryum direkt verdampft. Genau konnte diese Temperaturgrenze nicht festgestellt werden, weil in verschiedenen Schichten der Schmelze durchaus verschiedene Temperaturen herrschen und das Pyrometer daher beim Heben und Senken seine Angaben fortwährend und zwar wesentlich änderte. Die Grenze dürfte indessen bei ca. 1300^0 liegen. Denn bei dieser Kathodentemperatur begann die Schmelze zu brodeln und zu kochen und stiess massenhaft Dämpfe aus. Da nun sonst stets Me-

tallschwamm zu konstatieren war, und nur in diesem Falle nicht, muss man annehmen, dass die ausgestossenen Dämpfe von dem gebildeten Metall herrühren, das vorhanden gewesen sein musste.

Da der erste Schmelzversuch dieser Art die überraschendsten und wichtigsten Ergebnisse lieferte und daher die Grundlage für alle folgenden Versuche bildete, dürfte es von Interesse sein, ihn eingehender zu beschreiben.

Der Tiegel wurde in einen gewöhnlichen eisernen Dreifuss eingesetzt und von allen Seiten mit Asbestpappe umgeben um die Wärme möglichst auszunutzen. Desgleichen wurde er oben durch eine genau passend ausgeschnittene Asbestplatte abgedeckt, einesteils ebenfalls der Wärmeausnutzung wegen, anderesteils, um ungestört durch die Flammen arbeiten zu können. Als Diaphragma diente eine Chamottetafel, als Anode ein Kohlenstab von 1,8 cm Durchmesser, als Kathode ein Eisenstab von 6 mm Durchmesser.

Das Einschmelzen geschah genau wie früher, nur ging es in dem Eisentiegel bedeutend schneller vor sich. Nach erreichter Leitfähigkeit stieg die Stromstärke sehr schnell auf 90 Ampère und wurde alsdann ungefähr auf dieser Höhe gehalten. Die Benetzung war vorzüglich, die Reaktion selbst trotz aller Energie vollkommen gleichmässig. Alsbald konnte man die Abscheidung erheblicher Metallmengen an der Kathodenseite beobachten. Dieselben wurden aus der Schmelze entfernt, ausgehämmert und in Petroleum geworfen. Danach wurden durch Heben und Senken von Anode und Kathode die verschiedensten Variationen in den Stromverhältnissen durchgeführt, insofern man im stande ist, auf diese Weise sowohl Stromdichte wie Temperatur an beiden Polen beliebig abzustufen. Gleichzeitig wurde fortgesetzt Chlorbaryum dem Schmelzfluss zugesetzt und zwar einesteils, um das Niveau auf annähernd gleicher Höhe zu erhalten und ferner, um feststellen zu können, in welcher Weise die Zusammensetzung des Metalles sich mit steigendem Gehalt an Chlorbaryum ändert. Vor Beginn einer neuen Variation in den Versuchsbedingungen wurde jeweils das abgeschiedene Metall entfernt,

schnell ausgehämmert und jedes Versuchsprodukt für sich unter Petroleum aufbewahrt.

Die qualitative Untersuchung der dabei erhaltenen Metallschwämme ergab alsbald, dass sowohl das an der Kathode abgesetzte, wie das aus der Schmelze entfernte Schwammmetall Baryum in wechselnden Mengen enthielt, wenig nirgends, bei manchen Stücken aber, soweit eine Schätzung möglich war, sehr viel. Dagegen konnten keine weiteren Anhaltspunkte dafür gewonnen werden, in welcher Weise die Zusammensetzung der Legierung von dem wechselnden Gehalt der Schmelze an Baryumchlorid abhängt, indem Stücke, die aus einer chlorbaryumreichen Schmelze stammten, weniger Baryum enthielten, wie solche aus einer chlorbaryumärmeren und umgekehrt. Der Grund dieser Erscheinung konnte erst später ermittelt werden.

Es wurde nunmehr versucht, das erhaltene schwammige Metall unter geschmolzenem Kalium-Natrium-Chlorid umzuschmelzen, doch missglückte der Versuch vollständig und zwar sowohl bei dem aus dem Schmelzfluss direkt gewonnenen, wie bei dem von der Kathode entfernten Material.

Etwas besseren Erfolg ergab der gleiche Versuch mit geschmolzenem Cyankalium, aber auch nur als Ausnahme unter mehreren Versuchen, insoferne es einmal gelang, ein Stück Metallschwamm in ein kompaktes Stück Metall umzuschmelzen. Bei dem Versuch, daraus eine Metallkugel zu gewinnen, wurde aber alles Metall wieder zerstört. Wenn es also auch im Prinzip nicht unmöglich erscheint, das Schwammmetall in kompaktes Metall umzuwandeln, so sind doch so viele Schwierigkeiten zu überwinden, dass es rätlich erschien, von weiteren diesbezüglichen Versuchen abzusehen, um nicht alle anderen Resultate wieder aufs Spiel zu setzen. War doch im vorliegenden Falle die ganze gute Ausbeute des Schmelzversuches zu den Umschmelzversuchen verbraucht worden. Es wurde deshalb in der Folge ein anderes Verfahren eingeschlagen.

Der vorbeschriebene Grundversuch hatte den Beweis geliefert, dass starke Ströme resp. hohe Stromdichten hoch-

prozentige Baryumlegierungen liefern, die nächstfolgenden sollten die hierzu günstigste Stromstärke ermitteln. Diese Aufgabe wurde zwar direkt nicht gelöst, wohl aber ergab sich, wie sich zeigen wird, ein äusserst bemerkenswertes Resultat, das im Verein mit den Ergebnissen der früheren Versuchsreihen vollständige Aufklärung der sich abspielenden Vorgänge brachte.

Von den nächstfolgenden Versuchen missglückten zwei vollständig; bei diesen trat die Erscheinung des Brodelns und Ausstossens von Dämpfen auf, während kein Metall erhalten wurde. Es war bereits die Sprache davon, dass hier augenscheinlich Baryum in Dampfform entwichen war.

Ein weiterer Versuch ergab eine Reihe Legirungen, in Schwammform, die analysiert wurden. Zum Unterschiede von dem ersten Schmelzversuch wurden diesmal die Bedingungen innerhalb des Versuches nicht mehr geändert, um ein richtiges Bild von den bei der angewendeten Stromstärke (ca. 90 Ampère) sich abspielenden Vorgängen zu gewinnen. Auch bei allen noch folgenden Versuchen wurde dieses Verfahren beibehalten.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie vorher, nur wurde eine Kathode von 8 mm Durchmesser verwendet. Der Versuch selbst verlief ebenso glatt wie der eingehend beschriebene.

Nachdem von einem Umschmelzen des erhaltenen schwammigen Metalls Abstand genommen werden musste, wurde versucht, dasselbe auf andere Weise zu reinigen und von der anhaftenden Schlacke zu befreien.

Während das früher erhaltene kathodische Metall durch vorsichtiges Abklopfen mühelos von der anhaftenden Schlacke befreit und dann durch Abfeilen, Auskratzen etwaiger Vertiefungen etc. so weit gereinigt werden konnte, dass etwa noch vorhandene heterogene Bestandteile nicht mehr ins Gewicht fielen, versagte dieses Vorgehen bei dem Schwammmetall vollständig. Dasselbe ist so spröde, dass es beim Bearbeiten mit dem Hammer auch bei grösster Vorsicht zerfällt. Auch eine Behandlung mit Lösungsmitteln hat wenig Zweck, denn die einzige in Betracht kommende Substanz, Alkohol,

löst nur Magnesiumchlorid und ausserdem greift derselbe, wie sich herausstellte, die Legierung selbst bei längerem Einwirken an. Es blieb daher nichts anderes übrig, als den Chlorgehalt ebenfalls zu bestimmen, nachdem die Hauptmengen Schlacke, die sich von dem eigentlichen Metall durch ihr Aussehen scharf unterscheiden, durch ein spitzes Instrument vorsichtig entfernt waren. Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun natürlich eine quantitative Zusammensetzung des Metalls nicht berechnen, da nicht bekannt ist, in welchem Mengenverhältnis die Schlacke zusammengesetzt ist, doch ist bei grösserem Chlorgehalt ein ungefährer Schluss auf die Zusammensetzung immerhin möglich und bei geringerem oder gar minimalem Gehalt kann der Faktor vollständig vernachlässigt werden.

Ueberhaupt ist es eine auffallende Erscheinung, dass bei niederen Stromstärken das Metall sich fast ausschliesslich in kompakten Massen und zwar meist direkt an der Kathode absetzt, während bei hohen Stromstärken fast ebenso ausschliesslich schwammartiges Metall erhalten wurde. Vereinzelt schied sich allerdings auch kompaktes Metall aus, aber stets nur in höchstens 3—4 mm dicken Massen und zwar niemals an der negativen Elektrode selbst. Die betreffenden Partikelchen wurden vielmehr stets an Stellen der Schmelze gefunden, die ziemlich weit von der Kathode entfernt waren. Verschiedene Male freilich zeigte die Kathode einen prächtigen Metallansatz, desgleichen fand sich öfters in der Schmelze ein grosser glänzender Regulus, doch stellte sich alsdann regelmässig heraus, dass nur geschmolzenes Kathodenmetall, also Eisen, vorlag.

Es wird hierauf an geeigneter Stelle noch näher zurückzukommen sein, nachdem die bis jetzt erwähnten Schmelzversuche lediglich Metallschwamm-Legierungen ergeben hatten.

Von dem aus der letzten Schmelze gewonnenen Schwammmetall wurden 4 anscheinend besonders schlackenfreie Stücke möglichst gereinigt und analysiert. Eines derselben wies einen so hohen Gehalt an Chlor (über 12%) auf, dass sich hieraus ein Anhaltspunkt über die Mengenverhältnisse der

einzelnen Metalle kaum mehr gewinnen liess; es konnte daher eine weitere Untersuchung in Fortfall kommen.

Die Zusammensetzung der drei anderen war wie folgt:

I.	II.	III.
Ba = 60,02%	Ba = 49,83%	Ba = 45,58%
Fe = 25,94%	Fe = 36,81%	Fe = 42,21%
Cl = 8,73%	Cl = 5,13%	Cl = 6,32%
Mg = 1,59%	Mg = 2,16%	Mg = 1,35%
Ss = 96,28%	Ss = 93,93%	Ss = 95,46%

Es besteht also auch hier wieder ein Manco, dessen Ursache aber nicht näher nachgegangen wurde. Auf den ersten Blick fällt der minimale Gehalt an Magnesium in die Augen. Dabei ist das Mengenverhältnis von Carnallit und Chlorbaryum kaum viel anders wie bei den früheren Versuchen im Porzellantiegel. Denn es wurde zuerst reiner Carnallit eingeschmolzen und zwar in ganz erheblichen Mengen und erst dann Chlorbaryum zugegeben, als ein tadelloser Schmelzfluss vorhanden war. Aber auch wenn Chlorbaryum im grossen Ueberschusse vorhanden gewesen wäre, würde dies noch keine genügende Erklärung für das Mengenverhältnis in der Legierung sein, da ja bei Strömen unter 10 Ampère beim Verhältnis 2 Carnallit auf 5 Chlorbaryum Baryum nur in Spuren vorhanden war. Der nähere Vergleich der Analysentabelle auf der Beilage mit obigen Resultaten zeigt ganz deutlich ein graduelles Ansteigen des Baryumgehalts mit wachsender Stromdichte und ein entsprechendes Fallen des Magnesiumgehalts, dergestalt, dass bei Stromstärken unter 10 Ampère (ungefähr gleiche Kathodenstärke vorausgesetzt) nur Magnesium, bei Stromstärken von 80 Ampère und darüber nur Baryum abgeschieden wird. Innerhalb dieser Grenzen bilden sich dagegen Legierungen beider Metalle in allen möglichen Verhältnissen, wobei der Baryumgehalt proportional der Stromstärke oder richtiger der Stromdichte wächst.

Mit dieser wichtigen Feststellung war eigentlich die zu untersuchende Frage erschöpfend geklärt. Sie spornte jedoch

von selbst dazu an, noch weiter zu gehen und die elektrolytische Darstellung von reinem Baryum anzustreben. Denn wenn bei so hohen Stromstärken Magnesium überhaupt nicht mehr in die Legierung eintrat, so konnte es gerade so gut weggelassen werden und es war dann die Möglichkeit zur Darstellung reinen Baryums gegeben, wenn nur Elektroden und Tiegel resp. Diaphragma-Materialien so gewählt wurden, dass keine Reaktion mit dem abgeschiedenen Metall eintreten konnte.

Bevor die diesbezüglichen Versuche besprochen werden, erscheint es nötig, noch kurz auf die Rolle des Eisens bei den bisher erhaltenen Legierungen einzugehen und die wichtigsten Eigenschaften letzterer anzugeben.

Das Verhalten des Eisens bei den beschriebenen elektrolytischen Vorgängen ist noch ungeklärt. Sicher erscheint nur das eine, dass sein Verhalten dem des Baryums ähnlich ist, insoferne beide bei steigender Stromstärke mit wachsenden Gewichtsmengen in die Legierung eintreten. Selbstverständlich geben nur die Versuche in Porzellantiegel in dieser Beziehung ein richtiges Bild, da nur bei diesen unter stets gleichen Bedingungen gearbeitet wurde.

Dagegen erscheinen die Resultate der Versuche im Eisentiegel, was Eisen betrifft, vollständig verworren, denn die anscheinende Gesetzmässigkeit des Eisen- und Baryum-Gehaltes beim Vergleich nebenstehender drei Analysenergebnisse ist nur Zufall, da eben die Legierung mit dem mindesten Eisengehalt zuerst, die mit dem höchsten zuletzt analysiert wurde. Da aber Chlor- und Magnesiumgehalt unter sich nicht wesentlich differieren, muss dem höchsten Eisengehalt der niederste Baryumgehalt entsprechen und umgekehrt.

Es ist aber ohne weiteres einleuchtend, dass Versuche im Eisentiegel in dieser Beziehung niemals Klarheit schaffen können, da die Anwesenheit von Eisen an den verschiedensten Punkten jeweils andere Reaktionsmöglichkeiten bieten muss, je nach der momentanen Konzentration der einzelnen Metallionen an dem betreffenden Punkte, namentlich wenn man annimmt, dass Baryum und Eisen, was den Eintritt in

die Legierung anbelangt, sich ähnlich verhalten. Für diese Annahme sprechen aber die Porzellantiegel-Versuche.

Selbstredend könnte volle Klarheit nur durch eigene diesbezügliche Versuche geschaffen werden.

Die Eigenschaften und das Aussehen der Baryumlegierungen.

Die zuerst erhaltenen Baryum-Magnesium-Legierungen mit minimalem oder nur geringem Eisengehalt sind sämtlich silberweiss und, wenn frisch angefeilt, stark glänzend. Dieser Glanz verschwindet an der Luft sehr schnell. Durch Wasser werden alle angegriffen, auch die mit dem geringsten Baryumgehalt, aber in sehr verschiedenem Maasse; speziell bei Anwendung von kaltem Wasser ist der Unterschied so auffallend, dass man aus dem Grade der Gasentwicklung ungefähr auf den Baryumgehalt schliessen kann. Die Legierung mit dem niedrigsten Baryumgehalt wurde durch kaltes Wasser langsam zersetzt, bei höherem Gehalte wird die Zersetzung lebhafter und bei der Legierung mit ca. 34% war sie stürmisch. Auch durch Alkohol wird das Metall langsam zersetzt unter Abscheidung weisser voluminöser Massen.

Ein ganz anderes Verhalten zeigten die aus dem Eisentiegel erhaltenen schwammartigen Baryum-Eisen-Legierungen. Trotz des höheren Baryumgehaltes werden dieselben vom kalten Wasser überhaupt nicht, von heissem langsam angegriffen, von verdünnten Säuren aber unter Wasserstoffentwicklung stürmisch zersetzt. Bei längerem Stehen in kaltem Wasser werden sie indessen unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat und Baryumhydroxyd zersetzt, ebenso von Alkohol. Dieselben sind augenscheinlich ganz bedeutend beständiger wie die entsprechenden Baryum-Magnesium-Verbindungen. Doch spielt dabei möglicherweise auch die Struktur des Metalles eine Rolle, wie eine bei den späteren Versuchen erhaltene Baryum-Eisen-Legierung anzudeuten scheint.

Versuche zur Darstellung von reinem Baryum.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie zuvor. Um das vorher verschiedentlich eingetretene Abschmelzen der

Eisenkathode möglichst hintanzuhalten, wurde ein stärkerer Eisendraht von 12 mm Durchmesser angewendet und, da mit dem Gebläse die Schmelztemperatur des reinen Chlorbaryums nicht zu erreichen war, mittelst eines Glühstäbchens eingeschmolzen.

Bei dem ersten Versuch wurde das Diaphragma, wie gewöhnlich von vornherein eingesetzt, die beiden Elektroden durch eine Brücke von Kochsalz verbunden, auf diese das Kohlenstäbchen so gelegt, dass es mit beiden Elektroden guten Kontakt hatte und dann der Strom eingeschaltet, während das Kochsalz durch Erhitzen von oben zum Schmelzen gebracht wurde. (Da dieses Verfahren zu umständlich war, wurde späterhin zunächst ohne Diaphragma eingeschmolzen und letzteres, sobald genügend Schmelzfluss vorhanden war, eingeschoben).

Der Schmelzversuch verlief bei durchschnittlich 110 Ampère, 15 Volt und energischer Reaktion ohne jeden Zwischenfall; dabei wurde gar nicht erst nach etwaigem Schwammmetall gesucht, da es sich zunächst darum drehte, einmal den Verlauf eines Chlor-Baryum-Schmelzversuchs zu studieren, was bei Beginn der Arbeit (Kupferofen) bekanntlich nicht gelungen war. Nach ungefähr dreiviertelstündiger Dauer wurde der Versuch unterbrochen und der Schmelzfluss behufs Abkühlung sich selbst überlassen. Nach dem Erkalten wurde die Masse aus dem Tiegel herausgemeisselt und fanden sich dabei an der Kathodenseite in der unteren Hälfte der Schmelze massenhaft mikroskopisch kleine, gelbe, glänzende Krystalle von metallischem Aussehen. Partikelchen der Schlacke, die besonders reich von diesen Krystallen durchsetzt war, wurden unter dem Mikroskop untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die prachtvoll ausgebildeten anscheinend regulären Krystalle von hellgoldgelber Farbe und unverkennbarem Metallglanz stets seifenartig in kleinen Hohlräumen der Schlacke abgesetzt waren, eine Erscheinung, die vielleicht dahin zu erklären ist, dass Baryumdämpfe die ganze glutflüssige Masse durchzogen, bei der oberflächlich beginnenden Erstarrung am Entweichen verhindert

wurden und die Bildung von Hohlräumen bewirkten, in denen sie dann bei fortschreitender Abkühlung krystallinisch sich abschieden.

Es sei hier an das gelegentlich der Schmelzversuche im Kupferofen erhaltene, hellgelbe Metall erinnert, wo eine Legierung mit Eisen oder Kupfer ausgeschlossen war, da beide Elektroden aus Kohle bestanden und das Metall des Ofens durch eine Schicht ungeschmolzenen Chlorbaryums vom eigentlichen Schmelzfluss isoliert wurde. Aber auch eine Legierung mit Magnesium konnte nicht vorgelegen haben, da ja bei der angewandten Stromstärke von ca. 100 Ampère dieses Metall nicht mehr zur Abscheidung gelangt. Allerdings war dessen Farbe heller wie diejenige der jetzt erhaltenen Krystalle, aber immerhin liegt die Vermutung nahe, dass es sich in beiden Fällen um reines oder wenigstens annähernd reines Baryum handelte, umsomehr, als später auch mikroskopische Metallkügelchen aus vorher flüssigem Metall erhalten wurden, die eine leicht hellgelbe Färbung aufwiesen und eine ebenfalls später erhaltene kompakte Baryum-Eisen-Legierung dagegen reine weisse Färbung aufwies.

Freilich war ein Beweis für diese Vermutung nicht zu liefern, da in allen Fällen, wo anscheinend reines oder wenigstens annähernd reines Baryummetall vorlag, eben nur mikroskopische Krystalle oder Kügelchen erhalten wurden, deren Kleinheit eine Analyse unmöglich machte. Aber gerade die Tatsache, dass jedesmal, wenn Umstände und Farbe auf reines Metall hinwiesen, nur mikroskopische Gebilde erhalten wurden, lässt darauf schliessen, dass es sich um reines Baryum handelte, da ja Baryum-Eisen-Legierungen meist in voluminösen schwammigen Massen, ausnahmsweise auch in kompakten Metallklümpchen, niemals aber in oben beschriebener Form erhalten wurden.

Die Annahme, dass alle diese Zweifel durch Erzielung eines zur Analyse genügend grossen Regulus geklärt würden, bewahrheitete sich nicht. Denn alle folgenden Schmelzversuche, die analog dem letztbeschriebenen durchgeführt wurden, lieferten dasselbe Resultat, nämlich die bereits beschriebenen

kleinen Krystalle, mit denen sich nichts anfangen liess und zweimal die ebenfalls schon erwähnten winzigen Metallkügelchen. Unter dem Mikroskop konnte man beobachten, dass dieselben unter den Krystallen eingestreut lagen, aber fest in die Schlacke eingebettet, während die Krystalle stets nur in Hohlräumen sich absetzten. Die Farbe dieser Kügelchen war ganz bedeutend lichter wie die der Krystalle, nämlich ganz schwach hellgelb gegen hellgoldgelb der letzteren.

Versuche, durch Zusatz von Fluorbaryum als Flussmittel die mikroskopischen Teilchen zu einem grösseren Regulus zu vereinigen, führten ebenfalls zu keinem Ziel, im Gegenteil, dieses erwies sich insofern schädlich, als dann die Ausbeute an Krystallen stets kleiner war.

Bemerkt sei noch, dass Krystalle sowohl wie Kügelchen stets nur in der unteren Hälfte der Schmelze gefunden wurden und zwar um so mehr, je näher am Boden des Tiegels.

Nun bildet sich aber nebenher in der oberen Hälfte des Tiegels, wie bekannt, Metallschwamm, aus Baryum und Eisen bestehend. Aus mehreren Schmelzen war dasselbe entfernt worden und wurden die einzelnen Stücke in Stichproben qualitativ auf ihren Baryumgehalt geprüft. Die anscheinend baryumreichsten Stücke wurden, wie bereits angegeben, weiter behandelt und quantitativ analysiert. Dabei zeigten zwei Proben eine Zusammensetzung, die den bereits beschriebenen Baryum-Eisen-Magnesium-Legierungen ungefähr entspricht (nur fehlt natürlich Magnesium ganz) und können dieselben daher übergangen werden Umso bemerkenswerter war der dritte Körper, der nicht weniger als 78,11% Baryum neben 14,75% Eisen und 2,20% Chlor enthielt. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass in derselben Schmelze, welche diese hochprozentige Legierung lieferte, auch die bereits mehrfach genannte kompakte Baryum-Eisen-Legierung in Form eines Metall-Regulus gefunden wurde.

Bemerkenswert ist, dass die Stromstärke, bei der der höchste, überhaupt erhaltene Baryumgehalt erzielt wurde, bei der ferner seinerzeit im Kupferofen die gelbliche Metallkugel resultierte und bei der schliesslich die gelben metallischen

Krystalle erhalten wurden, zwischen 100 bis 110 Ampère liegt. Daraus berechnet sich eine Stromdichte von 46 Amp. per □ cm. Für die Abscheidung regulinischen Baryummetalls dürfte daher eine Stromdichte von mindestens 50 Amp. anzustreben sein.

Da neben der erhaltenen höchstprozentigen Legierung in der gleichen Schmelze auch Legierungen mit, laut qualitativer Prüfung, verhältnismässig wenig Baryum gefunden wurden, so kann kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass beim Arbeiten im Eisentiegel alle möglichen Mengenverhältnisse beider Metalle zu Legierungen zusammentreten können.

Die erhaltene höchstprozentige Legierung unterscheidet sich in bemerkenswerter Weise von den früher beschriebenen Eisen-Baryum-Legierungen. Denn während letztere von kaltem Wasser gar nicht, von heissem nur langsam angegriffen wurden, wird erstere bereits von kaltem Wasser merkbar, von heissem stürmisch zersetzt.

Die letztgewonnenen Resultate liessen es nun möglich erscheinen, auf dem Wege der Herstellung immer hochprozentigerer Legierungen schliesslich doch zu fast reinem Baryum zu gelangen und wurde, da der Eisentiegel hochprozentige Legirungen nach den gewonnenen Erfahrungen nur als Zufallsergebnis liefert, zum Magnesittiegel zurückgegriffen. Aber auch die Eisenelektrode allein schien die Gewinnung noch höher prozentiger Legierungen auszuschliessen, da ja bereits die im Porzellantiegel mit Eisenkathoden gewonnenen Legierungen ca. 13% Eisengehalt gezeigt hatten.

Verwendet wurde der früher beschriebene Magnesittiegel in der modifizierten undurchlässigen Anfertigung. Als Anode wie als Kathode diente ein Kohlenstab von 1,8 mm Durchmesser. Eingeschmolzen wurde mit Glühstäbchen und nach erzieltem Schmelzfluss das Diaphragma aus Chamotte eingesetzt. Der Versuch musste alsbald aufgegeben werden, da die Kohlen rapid zerstört wurden, genau wie seinerzeit bei dem Versuch in dem Kupferofen. Das Aussehen der Schmelze beim Auseinanderschlagen war ebenfalls dasselbe wie damals, d. h. ein schwarzgraues Gemisch von Kohle und

Schlacke. Von Metall war keine Spur zu entdecken, was auch nicht weiter verwunderlich erscheint, da etwa abgeschiedenes Metall jedenfalls sofort mit der Kohle unter Carbidbildung reagierte.

Der Versuch wurde deshalb mit Graphit-Elektroden wiederholt. Der Erfolg war genau derselbe, nur dauerte es länger, bis die Kathode zerstört war. Nachdem ein weiterer Versuch das gleiche Resultat ergeben hatte, konnte kein Zweifel mehr darüber bestehen, dass bei der hohen Reaktionstemperatur auch der Graphit mit etwa abgeschiedenem Metall reagierte und wurde diese Art des Arbeitens deshalb aufgegeben.

Nunmehr wurde die bereits früher verwendete Eisenkathode von 12 mm Durchmesser an einem Ende quer durchbohrt, durch die Bohrung ein starker Nickeldraht gezogen und dieser Nickeldraht durch festes Herumwickeln um die Eisenstange mit letzterer stark verbunden. Das Ende des Nickeldrahts ragte ungefähr 4 cm über den Eisenstab hinaus.

Mit diesem Nickeldraht als Kathode wurden die nächsten drei Schmelzversuche ausgeführt. Dieselben scheiterten jedoch alle daran, dass der Draht alsbald abschmolz und es wurden, da anderes geeignetes Kathodenmaterial nicht zu beschaffen war, die Versuche überhaupt eingestellt.

Fasst man die durch die vorbeschriebenen Versuche erzielten positiven Ergebnisse kurz zusammen, so lässt sich folgendes feststellen:

Bei geeigneter Versuchsanordnung gelingt die elektrolytische Darstellung von Baryum-Magnesium-Legirungen aus den geschmolzenen Chloriden ohne Schwierigkeit; der Gehalt der Legirungen an dem einzelnen Metall hängt einzig und allein von der angewandten Stromdichte ab, dergestalt, dass bei niederen Stromdichten Magnesium, bei höheren Baryum vorherrscht. Die Temperatur spielt dabei nur insofern eine Rolle, als man durch deren Aenderung die Stromstärke und damit die Stromdichte abstufen kann. Allzu hohe Temperaturen sind zu vermeiden, da sonst das gebildete Metall dampfförmig entweicht.

Die Frage, ob und wann es möglich sei, metallisches Baryum auf schmelzelektrolytischem Wege zu erhalten, bleibt ungeklärt; immerhin scheint es, dass die Anschauung, die Abscheidung des Metalls werde durch die Bildung eines Chlorürs vereitelt, unrichtig ist und dass es möglich sein muss, das Metall in Form eines genügend grossen Regulus zu erhalten, soferne genügend hohe Stromdichte angewendet werden kann, eine Frage, die in letzter Instanz darauf hinausläuft, dass man Kathodenmaterialien anzuwenden im Stande ist, deren Schmelzpunkt wesentlich über 2000° liegt. In erster Linie würde dabei jedenfalls an das metallische Wolfram zu denken sein.